

PRODUCTION OF HOLLOW YARN POROUS MEMBRANE

Publication number: JP63092712 (A)

Publication date: 1988-04-23

Inventor(s): YANAGIMOTO TAKESHI

Applicant(s): NOK CORP

Classification:

- International: D01D5/04; B01D69/08; D01D5/247; D01F6/76; B01D69/00;
D01D5/00; D01F6/58; (IPC1-7): B01D13/04; D01D5/04;
D01D5/247; D01F6/76

- European: B01D69/08

Application number: JP19860229569 19860930

Priority number(s): JP19860229569 19860930

Also published as:

JP2512909 (B2)

Abstract of JP 63092712 (A)

PURPOSE: To obtain the titled high-performance porous membrane readily and inexpensively, by extruding a dope solution from a middle nozzle of a triple ring nozzle, simultaneously extruding a thickening agent (aqueous solution) from nozzles at an outer and an inner sides and coagulating the extruded flow in a water coating bath. **CONSTITUTION:** A dope solution, preferably a polysulfone dope solution, is extruded from a middle nozzle part of a triple ring nozzle consisting of an inner nozzle part, the middle nozzle part and an outer nozzle part and simultaneously a thickening agent such as aqueous solution of glycerin, etc., or an aqueous solution thereof is extruded from the inner and the outer nozzle parts, respectively.; The extruded flow is dropped in air in a fixed distance, introduced into a water coagulating bath positioned below the nozzles and coagulated to give the aimed porous membrane. The membrane is suitable as a microfilter.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

SPECIFICATION

1 Title of the Invention

Process for Producing Hollow Yarn Porous Membrane

2 Claims

1. A process for producing a hollow yarn porous membrane characterized by

using a triple ring nozzle in a dry-wet spinning process which comprises discharging a dope solution from a hollow ring type nozzle and then introducing the discharged dope solution into a coagulating bath to coagulate it,

discharging a dope solution from the middle nozzle part thereof and a thickening agent or the aqueous solution thereof from each of the inner and outer nozzle parts thereof respectively at the same time, and

introducing them into a coagulating water bath positioned below the nozzle.

2. The process for producing a hollow yarn porous membrane as set forth in Claim 1, wherein the dope solution is a polysulfone dope solution.

3 Detailed Description of the Invention

[Industrial Available Field]

The present invention relates to a process for producing a hollow yarn porous membrane. In more detail, it relates to a process for producing a hollow yarn porous membrane, which conducts dry-wet spinning by discharging a dope solution and a coagulating liquid at the same time from a hollow ring type nozzle.

[Prior Art]

In a dry-wet membrane-producing process which comprises casting a dope solution and then immersing the cast dope solution into a coagulating liquid, control of

membrane structure for making it porous is carried out by a method of changing the composition of the dope solution, a method of changing the composition of the gelling bath, or the like.

However, such a method used for the structure control of a flat membranous material is not applied without change to the case of a hollow yarn. As the reasons, there are cited that in the case of spinning of a hollow yarn a support is not used unlike the case of casting of a flat membranous material and hence it is difficult to maintain hollow state unless a dope solution discharged from a nozzle is gelled at once, that whole process from discharging of a dope solution to gelling is carried out dynamically and hence unless flow rates of the dope solution and core solution, winding velocity and the like are respectively balanced, continuous spinning becomes impossible, yarn breakages are caused frequently, and the cross-section of a hollow yarn becomes distorted, and the like.

Therefore, even though with regard to a flat membranous material a porous membrane of the desired structure was obtained by adopting the above-mentioned method, when this method is applied without change to the spinning of a hollow yarn, a porous membrane of the desired structure cannot be obtained immediately from the point of spinning property.

[Problem to be Solved by the Invention]

In general, a porous membrane produced by a dry-wet process is usually formed from an outer dense layer called as a skin layer and an intermediate rough layer called as a supporting layer (porous layer). This skin layer is a layer contributing to separating function through the membrane cross-section, and it can be said that roughness or denseness of this layer represents the pore size of the membrane.

By the way, formation process of such a skin layer is

considered as follows. First, when a dope solution is contacted with a gelling bath, at the interface between them a solvent from the dope solution and the gelling bath into the dope solution respectively begin diffusion. Generally, the dope solution solvent and gelling bath used are compatible with each other, and hence their diffusion is carried out quickly, and rapid agglomeration of a polymer is caused at the dope solution-gelling bath interface because the gelling bath is a poor solvent for the polymer dissolved in the dope solution. Therefore, firstly a dense skin layer is formed, and diffusion is carried out through the skin layer, and hence the membrane inside has relatively porous structure.

Thus, in order to make the structure of this skin layer rougher, it is good to suppress the initial rapid agglomeration of a polymer. Therefore, in the present invention, the present inventor has succeeded in suppressing gelling and obtaining a hollow yarn porous membrane of changed structure by discharging a thickening agent or the aqueous solution thereof at the inner side and outer side of a dope solution at the same time in dry-wet spinning by discharging a dope solution and a coagulating liquid at the same time from a hollow ring type nozzle, and contacting first with a gelling bath of increased viscosity.

[Means for Solving the Problem]

Thus the present invention relates to a process for producing a hollow yarn porous membrane, and the production of a hollow yarn porous membrane is carried out by using a triple ring nozzle in a dry-wet spinning process which comprises discharging a dope solution from a hollow ring type nozzle and then introducing the discharged dope solution into a coagulating bath to coagulate it, discharging a dope solution from the middle nozzle part thereof and a thickening agent or the aqueous solution thereof from each of the inner and outer nozzle parts thereof respectively at the same time, and introducing them

into a coagulating water bath positioned below the nozzle.

As a dope solution, there is used a water-soluble organic solvent solution of a selectable hollow yarn-forming polymer including polysulfone, polyvinylidene fluoride, or the like.

In addition, as a thickening agent, there is used, for example, glycerine, ethylene glycol, propylene glycol, polyethylene glycol, polyvinylpyrrolidone, CMC, or the like.

These thickening agents can be used by themselves when they are liquid, but generally they are used as their aqueous solutions, and when they are the above-mentioned polyol compounds, they are used as an aqueous solution having a concentration of not less than about 50 weight %, and when they are the other compounds, they are used as an aqueous solution having a concentration of about 5-50 weight %.

As a hollow ring type nozzle, there is used a triple ring nozzle, and the inner nozzle part from which a core solution is discharged, may be either circular and hollow or annular. Discharge is carried out by extruding a dope solution from the middle nozzle part thereof and a thickening agent or the aqueous solution thereof from each of the inner and outer nozzle parts thereof respectively at the same time.

Thus, the dope solution hollow flow in the state of being contacted with the coagulating thickening agent or the aqueous solution thereof at both of the inner and outer surfaces falls in the air through a given distance and then is introduced into a coagulating water bath positioned below the nozzle. The dope solution begins gelling even at the time of falling in the air and forms skin layers at both of the inner and outer surface sides, but the skin layer structure thereof changes depending on the thickening degree of the thickening agent or the aqueous solution thereof allowing gelation to occur, and at last completes gelling by being introduced into a coagulating water bath.

[Advantages of the Invention]

It has been found to be effective to use a thickening agent or the aqueous solution thereof as a coagulating liquid in order to change membrane structure, specifically pore size and the like by delaying the gelling velocity of a dope solution in a dry-wet spinning process. However, unlike the case of a flat membranous material, when an aqueous thickening agent solution is used in a spinning bath, the large amount thereof is required. Therefore, by using a thickening agent or the aqueous solution thereof in the state of being contacted with the inner and outer surfaces of a dope solution at the time of discharging the dope solution, the use amount thereof can be decreased.

Speaking of a hollow yarn porous membrane, for example, polysulfone hollow yarn porous membrane or the like has hitherto been used as an ultrafilter membrane or the like by utilizing characteristics of polysulfone that heat resistance, chemical resistance and the like are good, but has not been used for applications such as a microfilter. As a microfilter hollow yarn porous membrane that is excellent in heat resistance and chemical resistance, there is a polytetrafluoroethylene that has been made porous through hot stretching, but it is very expensive. However, according to the process of the present invention, a hollow yarn porous membrane that is usable as a high-performance microfilter can be obtained readily and cheaply by a dry-wet spinning process, and therefore there can be exhibited also the effects of being able to try to apply this porous membrane to high-pressure steam-sterilizable fields such as bioreactor, food industry and the like.

[Example]

Next, the present invention is illustrated by way of an Example.

Example

A dope solution consisting of 15 weight % of

polysulfone (product P-1700 by Nissan Chemical), 84 weight % of dimethylformamide (product by Kanto Chemical), and 1 weight % of polyvinylpyrrolidone (product K-90 by Kanto Chemical) was discharged from the middle nozzle part (inner diameter 0.5 mm, outer diameter 1.5 mm, annular) of a triple ring nozzle consisting of the inner nozzle part (diameter 0.3 mm, circular and hollow), the middle nozzle part, and the outer nozzle part (inner diameter 2.0 mm, outer diameter 3.0 mm, annular), and at the same time an aqueous glycerine solution having a concentration of 0 weight %, 50 weight % or 75 weight % was discharged from each of the inner and outer nozzle parts, and dry-wet spinning was carried out under the following conditions.

Dope solution-discharging rate	14 ml/min
Aqueous solution-discharging rate (inner nozzle)	7.2 ml/min
Aqueous solution-discharging rate (outer nozzle)	70 ml/min
Fall distance	30 cm
Gelling bath (water) temperature	20 °C
Winding velocity	17.6 m/min

SEM images obtained by observing the surface skin layers of the resultant hollow yarn porous membranes show that membrane structure becomes rougher and pore sizes become larger gradually as the glycerine concentration of the aqueous glycerine solution used is increased. That is, in the case of the concentration of the aqueous glycerine solution being 0 weight % (water), no pore was observed in the surface skin layer, but when the aqueous solution concentration became 50 weight %, pores having a diameter of about 0.1 μm became observable, and when the aqueous solution concentration became 75 weight %, a lot of pores having a diameter of about 0.3 μm became present.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-92712

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月23日

D 01 D 5/247
B 01 D 13/04

8521-4L
D-8314-4D
N-8314-4D

D 01 D 5/04
D 01 F 6/76

8521-4L
D-6791-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 中空糸多孔質膜の製造方法

⑯ 特 願 昭61-229569

⑰ 出 願 昭61(1986)9月30日

⑱ 発 明 者 柳 本 剛 神奈川県藤沢市辻堂元町5-9-14

⑲ 出 願 人 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号

⑳ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

明 細 書

1 発明の名称

中空糸多孔質膜の製造方法

2 特許請求の範囲

1. ドープ液を中空環状ノズルから吐出させた後凝固浴に導き凝固させる乾湿式紡糸方法において、三重円環ノズルを使用し、その中間ノズル部からはドープ液を、また内側および外側の各ノズル部からは増粘剤またはその水溶液をそれぞれ同時に吐出させ、ノズル下方に位置する水凝固浴中に導くことを特徴とする中空糸多孔質膜の製造方法。

2. ドープ液がポリスルホンドープ液である特許請求の範囲第1項記載の中空糸多孔質膜の製造方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、中空糸多孔質膜の製造方法に関する。更に詳しくは、ドープ液を凝固性液体と同時に中空環状ノズルから吐出させて乾湿式紡糸する中空

糸多孔質膜の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

ドープ液を流延させた後凝固性液体中に浸漬する乾湿式製膜法においては、多孔質化するための膜構造の制御が、ドープ液の組成を変化させる方法、ゲル化浴の組成を変化させる方法などによって行われている。

しかしながら、平膜状物の構造制御に用いられるこうした手法が、そのまま中空糸の場合に適用されることはない。その理由としては、中空糸の紡糸の場合には平膜状物の流延の場合のように支持体が用いられないため、ノズルから吐出したドープ液を速かにゲル化させないと中空状態を維持し難いこと、ドープ液の吐出からゲル化迄の過程がすべて動的に行われるため、ドープ液、芯液の流量、巻取速度などがそれぞれバランスがとれていないと連続的な紡糸が不可能となり、糸切れが頻発したり、中空糸断面がゆがんできたりすることなどが挙げられる。

従って、平膜状物については、上記手法を採用

することにより所望構造の多孔質膜が得られたとしても、この手法をそのまま中空糸の紡糸に適用した場合には、紡糸性の点から直ちに所望構造の多孔質膜が得られるようになる訳ではない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

一般に、乾湿式法によって製造される多孔質膜は、通常スキン層と呼ばれる外側の緻密な層と支持層（ポーラス層）と呼ばれる中間の疎な層とから形成されている。このスキン層は、膜断面にわたっての分離機能に寄与する層であり、この層の疎密が膜の孔径を表現しているといえる。

ところで、かかるスキン層の形成過程は、次の如くであると考えられる。まず、ドーブ液がゲル化浴と接すると、その界面においてドーブ液からは溶媒が、またドーブ液へはゲル化浴がそれぞれ拡散を開始する。一般に、ドーブ液溶媒とゲル化浴とは、互いに相溶性のあるものが用いられているので、その拡散は速に行われ、ゲル化浴はドーブ液に溶解している重合体の貧溶媒であるため、ドーブ液-ゲル化浴界面で重合体の急速な凝集が

起る。そのため、まず緻密なスキン層が形成され、このスキン層を通して拡散が行われるため、膜内部は比較的ポーラスな構造を持つようになる。

そこで、このスキン層の構造をより疎なものにしようするためには、初期の急速な重合体の凝集を抑えてやればよい訳であり、本発明においては、ドーブ液を凝固性液体と同時に中空環状ノズルから吐出させて乾湿式紡糸するに際し、ドーブ液の内外に増粘剤またはその水溶液を同時に吐出させ、粘性を上げたゲル化浴とまず接触させることにより、ゲル化を抑制し、膜構造を変化させた中空糸多孔質膜を得ることに成功した。

〔問題点を解決するための手段〕

従って、本発明は中空糸多孔質膜の製造方法に係り、中空糸多孔質膜の製造は、ドーブ液を中空環状ノズルから吐出させた後凝固浴に導き凝固させる乾湿式紡糸方法において、三重円環ノズルを使用し、その中間ノズル部からはドーブ液を、また内側および外側の各ノズル部からは増粘剤またはその水溶液をそれぞれ同時に吐出させ、ノズル

下方に位置する水凝固浴中に導くことにより行われる。

ドーブ液としては、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデンなどを始め各種の中空糸形成性重合体の水溶性有機溶媒溶液が用いられる。

また、増粘剤としては、例えばグリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、CHCなどが用いられる。

これらの増粘剤は、増粘剤自身が液状の場合にはそれ自体で用いることができるが、一般にはその水溶液として用いられ、前記ポリオール系化合物の場合には約50重量%以上の濃度の水溶液として、またそれ以外の化合物の場合には約5-50重量%の濃度の水溶液として用いられる。

中空環状ノズルとしては、三重円環ノズルが用いられ、芯液が吐出される内側のノズル部は円形中空状、環状のいずれであってもよい。吐出は、その中間ノズル部からはドーブ液を、また内側および外側の各ノズル部からは増粘剤またはその水

溶液をそれぞれ同時に押出すことによって行われる。

このようにして、内外両面で凝固性の増粘剤またはその水溶液と接触している状態のドーブ液中空流は、一定距離空气中を落下した後ノズル下方に位置する水凝固浴中に導かれる。空气中落下の際にもドーブ液はゲル化を開始し、内外両面側にスキン層を形成させるが、そのスキン層構造はゲル化を生じさせる増粘剤またはその水溶液の増粘の程度によって変化するようになり、最後に水凝固浴に導かれることによってゲル化を完結させる。

〔発明の効果〕

乾湿式紡糸法におけるドーブ液のゲル化速度を遅らせることにより膜構造、具体的には孔径などを変化させるために増粘剤またはその水溶液を凝固液体として用いることが有効であることが見出され、ただし平膜状物の場合と異なり紡糸浴に増粘剤水溶液を用いると大量に必要となるため、ドーブ液吐出時にその内、外面に接触する状態で増粘剤またはその水溶液を用いることにより、その

使用量を減少させることができる。

中空糸多孔質膜についていえば、例えばポリスルホン中空糸多孔質膜などは耐熱性、耐薬品性などが良好であるというポリスルホンの特性を利用し、従来から限外ろ過膜などとして用いられているが、マイクロフィルターなどの用途には用いられていない。マイクロフィルターで耐熱性、耐薬品性にすぐれた中空糸多孔質膜としては、ポリテトラフルオロエチレンを熱延伸して多孔質化したものがあるが、これは非常に高価である。しかるに、本発明方法によれば、乾湿式紡糸法により高性能なマイクロフィルターと使用し得る中空糸多孔質膜が容易にかつ廉価に得られるので、これをバイオリアクター、食品産業用などの高圧蒸気殺菌可能な分野への利用を図ることができるという効果も奏せられる。

〔実施例〕

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例

ポリスルホン（日産化学製品P-1700）15重量％、

る。即ち、グリセリン水溶液の濃度が0重量％（水）の場合には表面スキン層には孔が観察されなかったが、水溶液濃度が50重量％になると孔径 $0.1\mu\text{m}$ 程度の孔がみられるようになり、水溶液濃度が75重量％になると孔径 $0.3\mu\text{m}$ 程度の孔が多数存在するようになる。

代理人

弁護士 吉 田 俊 夫

ジメチルホルムアミド（関東化学製品）84重量％およびポリビニルピロリドン（関東化学製品K-90）1重量％からなるドープ液を、内側ノズル部（直径 0.3mm の円形中空状）、中間ノズル部（内径 0.5mm 、外径 1.5mm 環状）および外側ノズル部（内径 2.0mm 、外径 3.0mm の環状）よりなる三重円環ノズルの中間ノズル部から吐出させ、同時に内側および外側の各ノズル部から濃度0重量％、50重量％または75重量％のグリセリン水溶液を吐出させ、次の条件下で乾湿式紡糸した。

ドープ液吐出量	14ml/分
水溶液吐出量（内側ノズル）	7.2ml/分
水溶液吐出量（外側ノズル）	70ml/分
落下距離	30cm
ゲル化浴（水）温度	20℃
巻取速度	17.6m/分

得られた中空糸多孔質膜の表面スキン層を観察したSEM像は、用いられたグリセリン水溶液のグリセリン濃度が高まるにつれて、膜構造が疎となり、孔径が次第に大となって行くことを示してい